

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63156011 A**

(43) Date of publication of application: **29.06.88**

(51) Int. Cl

C01F 7/02
C08K 3/22
C08K 3/22

(21) Application number: **61304824**

(22) Date of filing: **19.12.86**

(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **HARATO TAKUO
NABESHIMA SABURO
OGAWA TORU**

(54) SPHERICAL ALUMINA FILLER FOR PACKING
SEALING RESIN

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled filler having excellent fluidity and using for producing a semiconductor device with little deteriorating property, by subjecting spherical alumina particles obtained by the high-temp. thermal spray method to the hydrothermal treatment.

CONSTITUTION: The spherical alumina filler having $2W100\mu m$ mean particle size is obtained by treating an starting alumina having $0.1W100\mu m$ mean particle size contg. $\leq 0.3wt\%$ soda with the high-temp. thermal spray method. The titled filler is obtained by putting the

above-mentioned particle in a pressure container such as an autoclave made of glass or stainless steel, etc., and subjecting the particle to a soda removing treatment that is practiced by subjecting the particle to the hydrothermal treatment at $\leq 2kg/cm^2$ pressure, at $\leq 120^\circ C$ and for $\leq 30min$ after adding water as an extracting agent and extracting a soluble soda-component. Then, a thermosetting resin composition for sealing is obtained by blending the obtained filler with a thermosetting resin such as an epoxy resin and together with a cross linking agent such as 2-ethyl-4-methylimidazol, silane coupling agent and carbon black, etc.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

(5)

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-156011

⑮ Int.Cl.⁴C 01 F 7/02
C 08 K 3/22

識別記号

CAM
KAE

府内整理番号

6939-4G

⑯ 公開 昭和63年(1988)6月29日

A-6845-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 封止用樹脂充填用球状アルミナ成形体

⑯ 特願 昭61-304824

⑯ 出願 昭61(1986)12月19日

⑰ 発明者 原戸 順雄 東京都中央区日本橋2丁目7番9号 住友化学工業株式会社内

⑰ 発明者 鍋島 三郎 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友化学工業株式会社内

⑰ 発明者 小川 透 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

⑯ 出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑯ 代理人 弁理士 諸石 光熙 外1名

明細書

1. 発明の名称

封止用樹脂充填用球状アルミナ成形体

2. 特許請求の範囲

- (1) 高温溶射法にて得た球状アルミナ成形体を水熱処理してなる封止用樹脂充填用球状アルミナ成形体。
- (2) 水熱処理の温度が120℃以上、圧力が2kg/cm²以上で処理時間が30分以上である事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の封止用樹脂充填用球状アルミナ成形体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電気部品や電子部品を封止するため用いる封止用熱硬化性樹脂に充填して用いる球状アルミナ成形体に係り、更に詳細には高温溶射法にて得た球状アルミナを水熱処理してなる封止用樹脂充填用球状アルミナ成形体に関するものである。

(従来技術の説明)

半導体素子を樹脂中に封止して用いる場合、素子の発熱を封止樹脂を介して外部に放散させる必要がある。そのため封止樹脂中に熱伝導性の良い無機質充填剤を配合して封止樹脂の熱伝導性を高め、素子からの熱の放散を効率良くさせることが一般的に行われている。このような無機充填剤としては、シリカまたはアルミナが、広く用いられているが、熱伝導性の点ではアルミナが優れており封止樹脂中に充填することから、流動性の良いものが必要である。

流動性の良いいわゆる球状のアルミナを得る方法としては、高温溶射法、スプレードライした顆粒を焼結する方法、転動造粒等で造粒したものを作成する方法等がある。しかしながら、各々の方法には以下のような問題点があった。

まず、スプレードライした顆粒を焼結する方法では、焼結時に顆粒内のみならず顆粒間でも焼結が起こり、その後粉砕しても球状の独立した粒子が得られにくい。また造粒によるものでも同様のことが予想される。さらにこの造粒法

では、充填剤として必要な数 μm から数百 μm の粒子を作ることが非常に困難である。

そして共通の欠点として焼結後の粒子表面が凹凸を有し流動性が著しく劣っているということがあげられる。

これに対し、高温溶射法によって作られる球状アルミナは、前述のような他の方法に比べれば粒子の表面が平滑で流動性において著しく優れしており、封止用樹脂充填剤として好適である。

しかしながら、この様に流動性に優れる高温溶射法により得られた球状アルミナ成形体も充填剤として多量に使用される場合には廉価である事が要求される事により、通常原料としてバイヤー法によるアルミナが使用される。周知の如くバイヤー法より得られるアルミナは製造法に寄因する不純物としてのソーダをN_a⁺Oとして約0.3重量%～約0.5重量%含有しているため封止用樹脂充填剤として用いた場合には封止用樹脂に侵入した水分によってN_a⁺イオンが溶出し半導体素子の特性を低下させるという

問題を有する。

それ故バイヤー法で得られた水酸化アルミニウム或はアルミナを公知の脱ソーダ法（例えば①水酸化アルミニウムを硫酸溶液で温潤し、これを600℃以下の温度で焼成した後、可溶分を洗浄除去する方法・・・特公昭38-26155号公報。②水酸化アルミニウムを0.1～5%のアンモニア水又はアルミニウム塩水溶液と共に110～250℃で処理する方法・・・特公昭36-630号公報。或いは③アルミナ又はアルミニナ水和物粉末を密閉オートクレーブ中に充填し水を加え350℃以上、圧力200kg/cm²以上の高温、高圧下で熱処理する方法・・・特公昭39-13465号公報等）により処理しソーダ含有量を約0.01～0.1重量%程度まで低下させた後これら電気、電子部品用途への適用が行われているが、該脱ソーダ処理をした後のアルミナを原料として高温溶射法により得た球状アルミナを用いても半導体素子の特性低下の改良は未だ満足し得るものではない。

(本発明が解決しようとする問題点)

かかる事情下に鑑み、本発明者等は流動性に優れ廉価でかつ半導体素子の特性の劣化が少ない封止用樹脂充填用球状アルミナ成形体を得るべく観察検討した結果、原料アルミナ粉末を高温溶射法にて成形して得られた球状アルミナを水熱処理し、封止用樹脂充填剤として適用する場合には上記目的を全て満足し得る事を見出し本発明を完成するに至った。

(問題を解決するための手段)

すなわち本発明は高温溶射法にて得た球状アルミナ成形体を水熱処理してなる封止用樹脂充填用球状アルミナ成形体を提供するにある。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の球状アルミナ成形体の製造に用いるアルミナは、公知の製造方法、例えばバイヤー法、アンモニウムミョウバンの熱分解法或はアルミニウムアルコキサイドの熱分解法等により得られたアルミナであれば特に制限されないが、通常バイヤー法により得られたアルミナが廉価

である事より適用される。

原料用アルミナの平均粒子径は約0.1 μm ～約100 μm 、好ましくは平均約20 μm ～約50 μm 、ソーダ含有量は、約0.3重量%以下好ましくは低ソーダ処理等を施した約0.05重量%以下のアルミナ粉末が用いられる。

本発明においてアルミナ粉末は高温溶射法にて通常平均粒子径約2 μm ～約100 μm の球状アルミナ成形体とされるが、該高温溶射法は原料アルミナ粉末を高温火炎中に通過させ溶融または半溶融状態とした後、冷却する公知の方法であり、より具体的には特開昭57-95877号公報或は特開昭59-97527号公報記載の方法を採用すれば良い。

このようにして得られた球状アルミナ成形体は次いで水熱処理に施される。該水熱処理方法としては球状アルミナ成形体をオートクレーブのような加圧容器に入れ、更に抽出剤として水を加えた後、約2kg/cm²（ゲージ圧）以上の加圧下で約120℃以上の温度に保持す

特開昭63-156011(3)

る事により、球状アルミナ成形体中に含まれる可溶性ソーダ分を抽出し、脱ソーダ処理を行うものである。

オートクレーブ中の保持温度は高温高圧であるほど、その抽出速度が早く好ましいが、好適には、約150℃～約250℃、約4kg/cm²～約50kg/cm²の温度及び圧力範囲が用いられる。また該温度での保持時間は保持温度が高い程短くてよいが約150℃～約250℃の温度では30分～20時間の保持で十分であり、処理条件は経済性を考慮して適宜選定すればよい。

また本発明の水熱処理に用いる加圧容器に関しても特に制約されることはないが、ガラス製、ステンレス製、鋼製等の通常のオートクレーブが用いられる。球状アルミナ成形体はこれらの加圧容器中に抽出剤と一緒にそのまま投入して攪拌下または、攪拌しないで脱ソーダ処理を行うこともできる。攪拌下では処理に要する時間を短縮することが可能であるが、加圧容器、攪拌機等よりの汚染が懸念される場合には球状ア

ルミナ成形体を抽出剤と共にテフロン製、石英製、ガラス製などの適当な容器中にいれ、その容器を加圧容器に挿入して実施するか、オートクレーブ中に断続的にまたは連続的に水または熱水を供給し洗浄しつつ水熱処理を行えばよい。

水熱処理後の球状アルミナは抽出液より濾過、遠心分離等の方法によって分離され、さらに水等によって洗浄され、次いで乾燥して用いられる。

本発明の球状アルミナ成形体が適用される封止用樹脂は当該分野に於いて適用されるものであれば特に制限されるものではなく、最も代表的にはエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

以上詳述した本発明の球状アルミナ成形体が何故、封止用樹脂充填材として優れた特性を示すのか理由は詳らかでないが、はじめ水熱処理をし低ソーダ化したアルミナ粉末を原料として持ちいた高溫溶射法による球状アルミナ成形体に比較し、未処理の原料アルミナ粉末を用い球

状アルミナ成形体とした後水熱処理する方が、半導体素子の特性低下が少ない事を勘案するならば、高溫溶射による球状化の際、ソーダ分がアルミナと反応しターアルミナとなり抽出されやすくなること、更には樹脂と接するアルミナ表面近傍に存在するNa⁺イオンの殆んどが予め苛酷な水熱処理により溶出されている事に寄因するものと推察される。

(発明の効果)

このようにして得られた本発明の封止用樹脂充填用球状アルミナ成形体は流動性に優れる事は勿論、従来の低ソーダアルミナよりも球状アルミナ成形体に比較してもこれを用いてなる半導体素子の特性劣化が著しく改善されるもので、その工業的価値は頗る大なるものである。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本実施例は本発明の一実施様態を示すものであり、これによって本発明が制約されるものではない。

実施例1、2

バイヤー法により得られた水酸化アルミニウムを1200℃×2時間焼成、ソーダ含有量0.26%のアルミナ粉末（試料A）を得た。このアルミナ粉末100重量部と水100重量部をオートクレーブ中に入れ180℃、11kg/cm²、2時間で水熱処理した後、水洗乾燥し、ソーダ含有量0.03%のアルミナ粉末（試料B）を得た。このようにして得た試料A、Bのアルミナ粉末を粉末濃度2.5でプロパン-酸素火炎中に各々供給し、放冷筋別して平均粒子径2.5μmの球状アルミナ成形体を製造した。

次いで得られた球状アルミナ成形体1kgとイオン交換水8000mlをニッケル製オートクレーブに入れ180℃、11kg/cm²で2時間保持し水熱処理を行った後、炉過、洗浄、乾燥した。

このように処理した球状アルミナのプレッシャー・クラッカーテスト（イオン交換水中で球状アルミナが50gアルミナ/500mlイオ

特開昭63-156011(4)

ン交換水となるようし、121℃で20時間保持し、溶液の導電率を測定)を行った。測定結果を表1に示す。

また、上述の水熱処理された球状アルミナ600重量部と、エポキシ当量187のビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール4重量部、シランカップリング剤(γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン)2重量部、カーボンブラック1重量部を三本ロールで混合し、エポキシ樹脂組成物を製造した。

次いで得られたエポキシ樹脂組成物を用い、半導体素子をディスペンサーを用いて封止後、80℃、2時間更に150℃、4時間保持する事により硬化した。これらの封止サンプルを用いて、プレッシャー・クラッカーテスト(121℃、2kg/cm²)にて作動不良発生を時間の経過により比較することで半導体素子の特性劣化を評価した。その結果を表1に示す。

比較例1、2

実施例1で用いたと同じ球状アルミナ成形体を水熱処理を行わず、実施例1と同様の処理を行った。その結果を表1に示す。

比較例3

水酸化アルミニウムに対し1重量%の塩化水素を含浸させた後、電気炉で1200℃2時間焼成し、次いで水洗乾燥した。

このようにして得られたソーダ含有量の少ないアルミナを用いて実施例1、2と同様の球状アルミナ成形体を得た。これを水熱処理を行わず実施例1、2と同様の処理を行った。結果を表1に示す。

比較例4

実施例1の試料より得られた球状アルミナ成形体を沸騰水(100℃)中で48時間煮沸した後、温水で十分に洗浄して滤過、乾燥した。

このように処理した球状アルミナのプレッシャー・クラッカーテストを行った。またこの球状アルミナを充填剤として用い、実施例1と同様の評価を行った。測定結果を表1に示す。

表1

	球状アルミナ成形体の物性		PCT処理後の溶液中のソーダ溶出量 Na ₂ O (PPM)	PCT導電率* (1/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	エポキシ樹脂組成物 封止サンプルの作動 不良発生時間 (hr)	備考
	中心径 (μm)	Na ₂ O (%)				
実施例1	25	0.26	<10	<10	320	試料Aを使用
実施例2	25	0.03	<10	<10	360	試料Bを使用
比較例1	25	0.26	500	100	24	
比較例2	25	0.03	100	70	30	
比較例3	25	0.01	30	50	36	
比較例4	25	0.03	15	20	48	

*PCT(プレッシャー・クラッカーテスト)後、溶液の導電率を測定した。